第31卷 第2期
2017年2月

材料研究学报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 31 No. 2
Feb. 2017

薄膜热电偶在高温下的防氧化机理

王超杰[1,2] 陈 鹏[3] 袁广民[4] 王 博[5]

1 国防科学技术大学 长沙 410073
2 空间物理重点试验室 北京 100076
3 航天科技集团公司四院四十四所 西安 710025
4 西北工业大学 空天微纳系统教育部重点实验室 西安 710072
5 北京市第八中学 北京 100033

摘 要 根据金属材料的高温氧化和防氧化特性，研究了不同保护膜对薄膜热电偶防氧化的机理，提出使用SiO_2、SiO_xN_y薄膜作为抗氧化的保护膜。用磁控溅射法分别制备了具有SiO_2和SiO_xN_y保护膜和无保护膜的NiCr-NiSi薄膜热电偶样品，并对三种样品进行高温热处理。结果表明，根据不同样品的XRD图谱中NiO峰的强度，在800℃高温下有SiO_xN_y保护膜的样品其抗氧化效果约为有SiO_2保护膜样品的3~5倍。同时发现，在高温处理过程中SiO_xN_y薄膜发生轻微氧化使SiO_xN_y薄膜结构更致密，有利于提高SiO_xN_y薄膜对温度敏感薄膜的抗氧化性能。

关键词 材料表面与界面，薄膜热电偶，高温防氧化，氮氧化硅，保护膜

中图分类号 TP212 **文章编号** 1005-3093(2017)02-0123-06

Anti-oxidation Perfromamnce of Thin Film Thermocouple at High Temperature

WANG Chaojie[1,2], CHEN Peng[3], YUAN Guangmin[4], WANG Bo[5]

1 National university of defense technology College of aerospace science and engineering, Changsha 410073, China

2 National Key Laboratory of Science and Technology on Nearspace Vehicle Technology, Beijing 10076, China

3 R&D center, The 44th Institute of CASC, Xi'an 710025, China

4 Ministry of Education Key Laboratory of Micro and Nano Systems for Aerospace, Northwestern Polytechnical University, 127 West Youyi Road, Xi'an 710072, China

5 Beijing No.8 High School, Beijing 100033, China

Correspondent: CHEN Peng, Tel: 15002974436, E-mail: chenpeng19870223@126.com

Supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 3102015ZY08)

Manuscript received 2015-12-23, in revised form 2016-11-13

ABSTRACT The thin-film thermocouple of NiCr-NiSi without and with protective coatings of SiO_2 and SiO_xN_y were respectively manufactured by magnetron sputtering method. Then their oxidation performance was examined at 100~800℃ for 90 mim in air. The results show that the anti-oxidation capacity of the thermocouple with SiO_xN_y coating is 3~5 times higher than that with SiO_2 coating at 800℃ according to the intensities of the diffraction peaks of NiO in XRD spectra of the above two thermocouples. Meanwhile, the slightly oxidization of SiO_xN_y coating during high temperature process can effectively enhance its protectiveness as well.

KEY WORDS surface and interface in the materials，thin-film thermocouple，high-temperature oxidation，SiO_xN_y，protective film

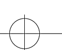
资助项目 中央高校基本科研业务费项目(3102015ZY08)

收稿日期 2015-12-23 **定稿日期** 2016-11-13

作者简介 王超杰，男，1972年生，高级工程师

通讯作者 陈 鹏，工程师，chenpeng19870223@126.com，研究方向为薄膜及低维体系物理

DOI 10.11901/1005.3093.2015.755



与传统的丝式热电偶相比，薄膜热电偶有测温精度高、响应速度快等优点，特别适于测量物体表面的瞬态温度。国外用溅射薄膜方法制备的Pt-Rh/Pt薄膜热电偶，其测温范围达到1000℃以上[1-6]。但是，目前国产薄膜热电偶的测温上限偏低，测量时间也偏短，而且在高温下极易氧化。许多薄膜热电偶的长时间测温上限都低于1000℃[7,8]，在高速钢刀头内制得的NiCr-NiSi薄膜热电偶其测温上限仅为600℃。

根据材料特性的理论分析，普通NiCr-NiSi热电偶丝的丝径为毫米级，在高温下发生氧化使电偶丝表面形成致密的钝化层，进而阻止热电偶丝内部继续氧化，因此其理论耐温上限可达1300℃。但是，对于薄膜热电偶，由于NiCr、NiSi薄膜厚度只有几百纳米，氧化一旦开始就迅速扩展到整个薄膜，使薄膜完全氧化，使热电偶失效。为了解决这些问题，可在金属表面覆盖一层薄膜或涂层作为保护层，抑制金属的氧化。蒋洪川课题组[9,10]在NiCr-NiSi薄膜热电偶层表面制备了Al_2O_3保护膜，其测温上限也仅为600℃；崔云先课题组[11]研究内燃机活塞表面瞬态温度传感器时，用磁控溅射法在NiCr-NiSi薄膜热电偶外侧沉积了Si_3N_4保护层，但是输出电压与温度也只在50℃～400℃有良好的线性和热稳定性。上述实验结果与传统NiCr-NiSi热电偶丝的测温上限(1300℃)相差甚远的原因，是保护膜对薄膜热电偶敏感体系没有有效的防氧化作用，导致其测温上限偏低，进而限制了薄膜热电偶技术在高温测量中的应用。鉴于此，本文在分析薄膜热电偶的表面涂层材料特性的基础上研究NiCr-NiSi薄膜热电偶在高温下的防氧化机理。

1 敏感膜层高温氧化及保护膜的防氧化机理

1.1 敏感膜层高温氧化机理

薄膜热电偶的结构，如图1所示。整个敏感薄膜器件由保护层、金属敏感层组成。在敏感膜的高温氧化过程中，氧先与金属表面发生碰撞，然后在金属表面发生物理吸附，最后金属原子与氧原子发生化学键合。

Protective layer
Metal sensitive layer
Insulation layer
Transition layer
Substrate

图1 薄膜热电偶器件的结构示意图

Fig.1 Structure schematic of the thin film thermocouple

在化学键合过程中，因金属材料的成分、性质不同与氧的相互作用也各不相同，导致形成的氧化膜性状差异较大。依据生成金属氧化膜厚度的不同，其氧化机理可大致分为三类[13]，包括极薄氧化膜的生长机理、薄氧化膜的生长机理以及厚氧化膜的生长机理。其中，对于极薄氧化物膜(厚度仅为几个纳米)，金属的氧化速度由金属离子和电子的迁移速度决定。但是，对于薄氧化物薄膜(厚度为10~200 nm)，金属氧化的速度不仅与金属离子和电子的迁移速度有关，还受到膜内浓度梯度所产生扩散效应的影响。对于厚氧化物膜(厚度大于200 nm)，由于电场作用导致的离子和电子的迁移效应可以忽略不计，由浓度梯度产生的扩散效应起主要作用。根据薄膜热电偶常用材料NiCr和NiSi氧化膜的厚度判断，其氧化过程更适合用厚氧化物生长机理的相关理论，比如Wagner金属氧化理论[14]和缺陷迁移扩散理论[14]等解释。

大多数金属的氧化速度常数k与温度T之间遵从Arrhenius方程：

$$\ln k = -(E_a/RT) + B \tag{1}$$

式中E_a为氧化激活能；B为常数。

从式(1)可以看出，随着温度的升高NiCr、NiSi的氧化速度常数将呈指数关系递增，在存在大量氧气的情况下最终生成NiO等氧化物。因此，如果NiCr、NiSi薄膜表面不采取抗氧化措施，是不能在高温下长期使用的。

1.2 保护膜防氧化的机理

降低环境氧含量和控制氧在金属中的扩散速度，可抑制金属的氧化，因此可选择低氧压甚至还原性气体作为保护气氛，或在金属表面覆盖一层薄膜或涂层来作保护层。对于后者，保护层的致密性和其对基底的附着力是影响保护膜防氧化效果的关键因素[12]，因为只有完整而致密的保护膜才能有效地降低氧分子的扩散作用。此外，良好的附着力可保证在使用过程中保护膜不会从金属表面脱落。因此，在制备保护膜时需要考虑薄膜热电偶工作过程中的高温、大范围温度变化和振动等环境因素，以保证保护膜良好的附着在金属表面。

作为一种典型的无机防护膜，SiO_2薄膜的氧气扩散系数较低，覆盖于金属表面能形成致密阻挡层，有很强的抗氧化能力。在包括不锈钢、镁、铝、钛基、

镍基等多种工业常用金属基底的表面防护，SiO_2膜均有所应用。Morales等[15]在覆有银镀层的不锈钢表面反应生成SiO_2膜，表现出极好的抗氧化性以及热稳定性。Tsubaki等[16]在Ti-6Al-4V合金表面制备了SiO_2薄膜，有效减小了合金在氧化过程中的抛物线速率常数，大幅增强了其抗氧化能力。冯乃祥等[17]在二氧化硅溶胶中加入了2%(质量分数)的PVA，采用提拉镀膜法在金属镍表面沉积多孔二氧化硅薄膜，并在973~1073 K进行了抗氧化性能测试，结果表明PVA- SiO_2涂层在镍表面建立了扩散阻挡层，可增大其表面抗氧化能力。

虽然SiO_2薄膜有较低的介电常数、缺陷密度和残余应力，但是其阻止氧、钠、硼等杂质元素的扩散能力不如氮化硅。氮化硅中的Si悬空键及其随氮含量增加而增加的特点，都导致薄膜在一定条件下表现出很高的介电常数和拉应力。同时，富氮SiN_x膜含有很高的正电荷和负电荷缺陷，成为电荷俘获的中心[18,19]。氮氧化硅是二氧化硅和氮化硅的中间相，图2给出了SiO_xN_y薄膜的本征结构示意图。SiO_xN_y兼有氮化硅和二氧化硅的优良特性，氮氧化硅薄膜可用作气体栅栏来控制氧侵入以保护基体材料。研究发现，O_2在氮氧化硅薄膜中的传输速率比在SiO_2薄膜中低，且可通过控制薄膜密度控制O_2的传输。Shim等[20]在聚醚砜(PES) 上沉积一层20 nm的氮化硅薄膜，氧传输速率可降到0.2 $cm^3/(m^2 \cdot d)$，达到了LCD液晶显示材料氧传输速率在$10^{-1} cm^3/(m^2 \cdot d)$范围之内的要求。

依据敏感膜层高温氧化机理和保护膜防氧化机理，本文选择SiO_2和SiO_xN_y薄膜作为保护层并设计了样品抗氧化特性实验，对两者在不同条件下的防氧化效果进行分析和比较。

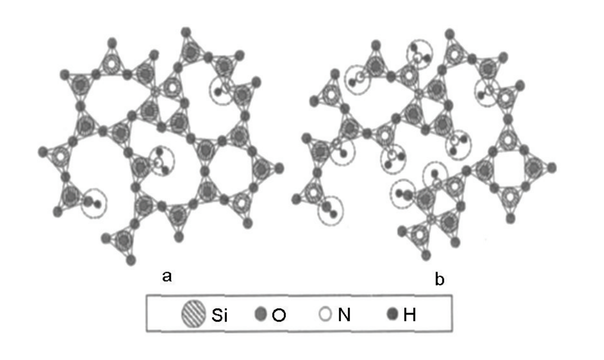


图2 SiO_xN_y薄膜的本征结构示意图

Fig.2 Schematic diagram of the local structure of SiO_xN_y

2 样品的制备

在样品的制备过程中，设计的薄膜热电偶结构(图1)中金属敏感层为NiCr和NiSi薄膜，保护层选用SiO_2和SiO_xN_y薄膜。SiO_xN_y薄膜的本征结构示意图，如图2所示。样品的制备流程如图3所示：先用磁控溅射法在高温烧结制备的绝缘层基底表面按顺序依次沉积了NiCr和NiSi薄膜。其中沉积室的真空度低于9.9×10^{-4} Pa，Ar气流量为20 sccm，溅射功率为350 W，沉积时间为7 min，使用台阶仪测得所制得的NiCr和NiSi薄膜厚度约为300 nm。然后，继续用磁控溅射法在其上分别制备一层SiO_2或SiO_xN_y保护膜样品。沉积SiO_2保护膜时控制Ar气流量为15 sccm，O_2气流量为10 sccm，溅射功率选择300 W，沉积15 min，最终制得SiO_2薄膜厚度约为300 nm。沉积SiO_xN_y保护膜时控制Ar气流量为15 sccm，N_2气流量为5 sccm，溅射功率同样为300 W，沉积15 min，所制得SiO_xN_y薄膜厚度约为300 nm。

为了验证薄膜热电偶敏感体系在高温下的抗氧化性能，分别将未覆盖保护膜的样品、沉积有SiO_2保护膜以及SiO_xN_y保护膜的样品在马弗炉内不同温度(100~800℃)下热处理90 min，研究其氧化过程以及最高耐受温度。

用Empyrean型X射线衍射系统(XRD)表征样品的物相成分，扫描范围为30º~90º，扫描速率为10°/min；用JSM 6360LV型扫描电子显微镜(SEM) 对样品表面的形貌进行微米级表征，扫描电压20 kV；用X射线光电子能谱(XPS)对样品化学成分、化学键结构进行表征。

3 结果和讨论

3.1 薄膜热电偶样品的高温热氧化

作为对比，图4给出了在不同温度下热处理所制得未覆盖保护膜的NiSi薄膜热电偶样品的XRD图谱。可以看出，在热处理温度低于300℃时，在44.50°、55.84°和75.36°位置出现衍射峰，分别对应面

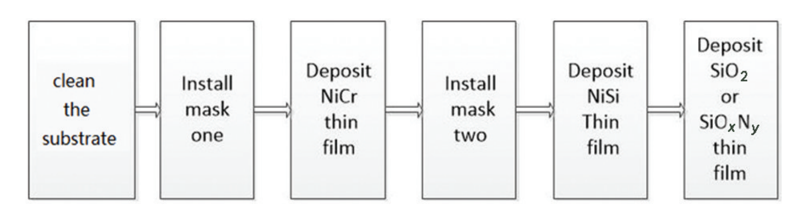
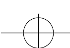


图3 样品的制备流程

Fig.3 Fabrication process of the samples



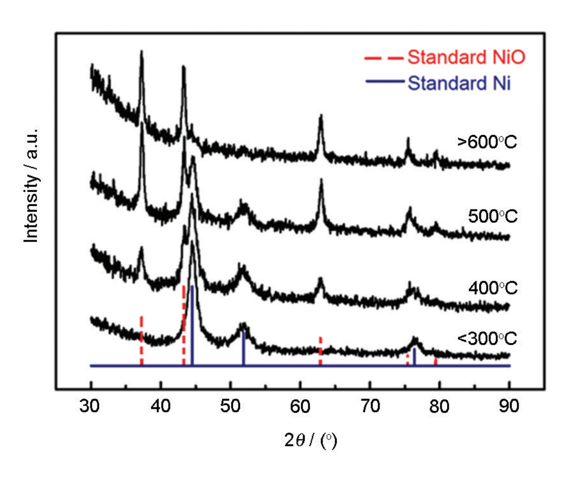


图4 在不同温度退火后NiSi薄膜的XRD图谱

Fig.4 XRD patterns of NiSi thin films after annealing at different temperatures

心立方的Ni(111)、(200)和(220)衍射峰，说明此时Ni-Si薄膜并未发生明显相变。当热处理温度升至400℃时，除上述面心立方Ni的衍射峰外，在37.24°、43.26°和62.88°处还出现3个强度较弱的衍射峰，分别对应面心立方的NiO(111)、(200)和(220)衍射峰，说明在此时NiSi薄膜也未发生相变，只是部分Ni发生氧化。随着温度进一步升至500℃，NiO的衍射峰强度增大，而Ni的衍射峰强度则有所减弱，说明此时Ni的氧化程度增强。当温度高于600℃时Ni的相应衍射峰完全消失，全部为NiO的衍射峰，说明在600℃以上热处理后Ni已经基本被完全氧化，形成了NiO，从而导致其电学性能急剧下降。这表明，当热处理温度高于300℃时300 nm厚的NiSi薄膜表面一旦发生氧化，氧则会迅速扩展至整个薄膜，导致薄膜整体被氧化，以致热电偶失效。

图5给出了不同温度下退火后所制得NiSi薄膜的表面形貌。可以看出，热处理温度低于300℃时NiSi薄膜表面较为致密，未见明显缺陷与孔洞。热处理温度为500℃时NiSi薄膜表面出现了大量直径为微米级的氧化区域，该结果与XRD结果相一致。

3.2 保护层对薄膜热电偶的高温热防护

图6给出了覆盖有SiO_2和SiO_xO_y保护层样品在高温热处理后XRD图谱。可以看出，对于覆盖有SiO_xN_y保护膜的样品，在800℃热处理90 min后XRD图谱中除面心立方Ni(111)、(200)、(220)衍射峰外无其他明显的杂峰出现，说明此时NiSi薄膜得到了很好的抗氧化保护；对于覆盖有SiO_2保护膜的样品，在800℃热处理90 min后XRD图谱中以面心立方Ni(111)、(200)、(220)衍射峰为主，同时也出现了面心立方NiO(111)、(200)、(220)衍射峰，说明SiO_2保护膜可以对NiSi薄膜起到一定的抗氧化保护，但是仍

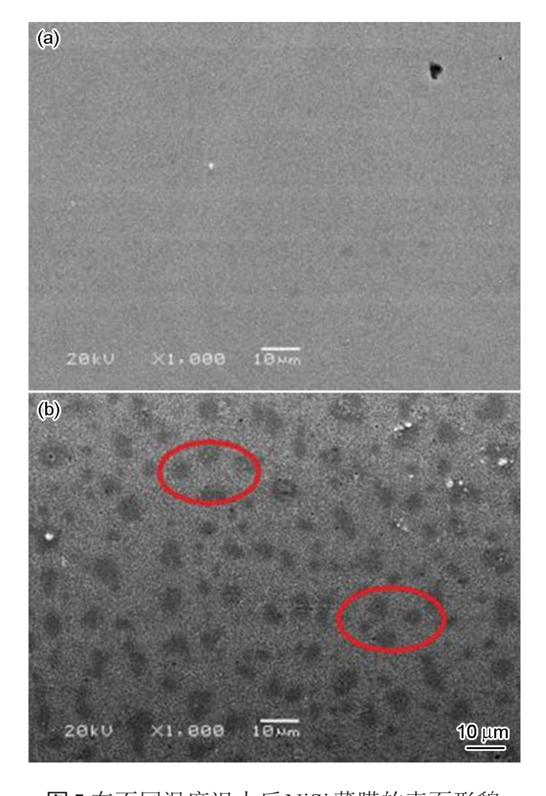


图5 在不同温度退火后NiSi薄膜的表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of NiSi thin films after annealing at different temperatures (a) below 300℃, (b) 500℃

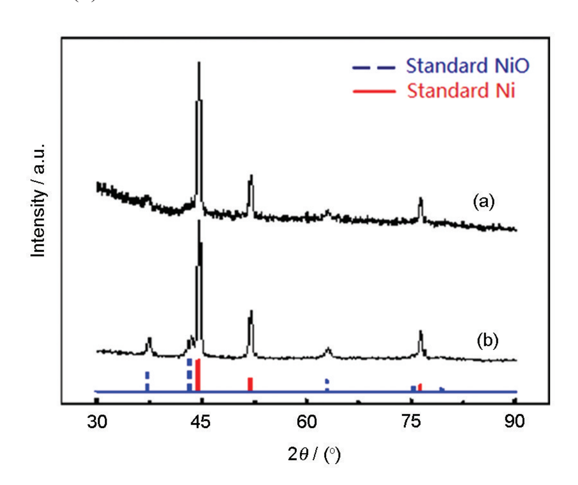


图6 有不同保护膜的薄膜热电偶在800℃热处理后的XRD图谱

Fig.6 XRD patterns of the thin film thermocouple with different protection films after annealing at 800℃ (a) the sample with SiO_xN_y protective film, (b) the sample with SiO_2 protective film

有少量Ni氧化生成了NiO。根据多次试验的结果，对比两者的XRD图谱中NiO衍射峰的强度，可计算出后者NiSi薄膜的氧化程度约是前者的3~5倍。以上现象说明，SiO_xN_y较SiO_2薄膜对NiSi薄膜显示出更有效的抗氧化保护作用。

对于SiO_2保护层薄膜，由于连接[SiO_4]四面体的Si-O-Si桥键键角可以在110°~160°之间自由变换，

还可围绕 Si-O 键进行平面自由旋转，导致[SiO_4]四面体在生长时已形成链状或环状结构，而非层状结构。因此 SiO_2 薄膜中孔洞及缺陷较多，不能很好地为 NiCr/NiSi 温度敏感薄膜提供抗氧化保护。而 SiO_xN_y 薄膜作为保护膜时，其中 Si-O-Si 桥键的柔性降低了 SiO_xN_y 薄膜内应力；同时，膜中 Si-N-Si 桥键的刚性提高了 SiO_xN_y 薄膜的致密性，因此 SiO_xN_y 薄膜为 NiCr/NiSi 温度敏感膜提供了更好的抗氧化保护作用。

为了进一步研究 SiO_xN_y 薄膜对 NiSi 薄膜的抗氧化保护效果，对 SiO_xN_y 薄膜进行了高分辨 XPS 分析。图 7 给出了 SiO_xN_y 薄膜在 800℃热处理 90 min 前后的 Si 2p 和 N 1s 高分辨 XPS 谱，结合半经验公式(2)可计算 SiO_xN_y 薄膜中的 Si/N 原子比例

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\Sigma I_i/S_i} \tag{2}$$

其中 C_x、I_x 和 S_x 分别为原子百分比、元素特征峰面积和元素灵敏度因子。

结果表明，沉积态的 SiO_xN_y 薄膜中 Si/N 原子比为 84/16，退火后增大到 90/10，说明在退火过程中 SiO_xN_y 薄膜发生了轻微的氧化。其原因是，所沉积 SiO_xN_y 薄膜为非晶态。同时，薄膜中存在柔性的 Si-O-Si 桥键，因此在薄膜中不可避免地存在部分不饱和 Si 垂悬键。这部分不饱和 Si 垂悬键在高温热处理过程中极易与 O 结合形成 Si-O 键，从而导致 SiO_xN_y 薄膜的氧化。另一方面，由于 O 的电负性高于 N，在高温热处理过程中不饱和 Si-N 键中部分 N 可能会被 O 替换，从而导致 SiO_xN_y 薄膜的氧化，同时 N 的百分含量降低。Si2p 和 N1s 的峰位向高结合能方向偏移，表明这种氧化可以使 SiO_xN_y 薄膜结构变得更致密，这有利于提高 SiO_xN_y 薄膜对 NiSi 薄膜的抗氧化保护。

综上，根据 NiSi 薄膜的氧化过程, 在 NiSi 薄膜发生氧化时，由浓度梯度产生的扩散效应起主要作用，而扩散速度是氧化反应速度的主要控制因素。因此从上述试验结果可以看到，温度越高则扩散效应越强，氧化现象向温度敏感薄膜内部扩散的

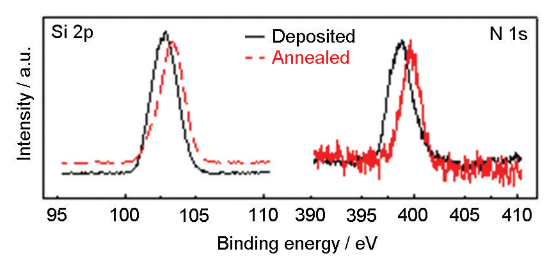


图 7 Si 2p 和 N 1s 高分辨 XPS 谱
Fig.7 High resolution XPS patterns of Si 2p 和 N 1s

程度越深。而在温度敏感薄膜之上覆盖的 SiO_2 和 SiO_xN_y 膜可有效降低氧在金属表面的扩散速度，从而降低了温度敏感薄膜的氧化速度。与 SiO_2 相比 SiO_xN_y 薄膜结构更致密，从两者的 XRD 图谱中 NiO 衍射峰的强度对比可以看出，SiO_xN_y 膜的抗氧化效果更好。

4 结论

用磁控溅射法制备的 SiO_2 和 SiO_xN_y 膜，对 NiCr-NiSi 薄膜有抗氧化作用。SiO_xN_y 保护膜的抗氧化效果明显优于 SiO_2 保护膜。高温处理时 SiO_xN_y 薄膜的轻微氧化使 SiO_xN_y 薄膜结构更致密，有利于提高 SiO_xN_y 薄膜对温度敏感薄膜的抗氧化性能。

参 考 文 献

[1] Wrbanek J D, Fralick G C, Martin L C, et al. A thin film multifunction sensor for harsh environments [R]. AIAA, 2001, 3315: 1

[2] Grant H P, Przybyszewski J S. Thin Film Temperature Sensor[R]. 1980, NASA CR-159782

[3] Grant H P, Przybyszewski J S, Claing R G. Turbine blade temperature measurements using thin film temperature sensors[R]. 1981, PWA-5604-31, NASA CR-165201

[4] Lei J F, Martin L C, Will H A. Advances in thin film sensor technologies for engine applications[R]. 1997, NASA TM-107418

[5] Martin L C, Wrbanek J D, Fralick G C. Thin film sensors for surface measurements[R]. 2001, NASA TM-211149

[6] Wrbanek J D, Fralick G C, Farmer S C. Development of thin film ceramic thermocouples for high temperature environments[R]. AIAA, 2004, 3549: 1

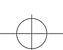
[7] Zeng Q Y, Sun B Y, XU Jing, et al. Development of thin-film thermocouple for measurement of workpiece temperature in chemical explosive material machining [J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2006, 42(3): 206
(曾其勇, 孙宝元, 徐 静等. 化爆材料瞬态切削温度的 NiCr/NiSi 薄膜热电偶温度传感器的研制[J]. 机械工程学报, 2006, 42(3): 206)

[8] Jia Ying, Sun B Y, Zeng Q Y, et al. Development of NiCr/NiSi thin-film thermocouples temperature sensor by magnetron sputting[J]. Instrument Technique and Sensor, 2006(2): 1
(贾 颖, 孙宝元, 曾其勇等. 磁控溅射法制备 NiCr_NiSi 薄膜热电偶温度传感器. 仪表技术与传感器[J], 2006(2): 1)

[9] Yao Fei, Jiang H C, Zhang W L, et al. Fabrication and performances of NiCr-NiSi thin film thermocouples on metal substrates[J]. Electronic Components and Materials, 2010, 29(9): 6
(姚 飞, 蒋洪川, 张万里等. 金属基 NiCr-NiSi 薄膜热电偶的制备及性能研究[J]. 电子元件与材料, 2010, 29(9): 6)

[10] Wang C R, Jiang H C, Chen Y Z, et al. Fabrication of NiCr/NiSi thin film thermocouples with the incorporating function and structure[J]. Measurement and Control Technology, 2011, 30(10): 1
(王从瑞, 蒋洪川, 陈寅之等. 功能-结构一体化 NiCr/NiSi 薄膜热电偶的制备. 测控技术, 2011, 30(10): 1)

[11] Cui Y X, Zhao J H, Liu You, et al. Development of transient surface temperature sensor on internal combustion piston[J]. China



Mechanical Engineering, 2015, 26(9): 1142
(崔云先, 赵家慧, 刘友等. 内燃机活塞表面瞬态温度传感器的研制[J]. 中国机械工程, 2015, 26(9): 1142)

[12] Li T F. High temperature oxidation and protection of materials [J]. Materials Protection, 1990, 23(1): 19
(李铁藩. 材料的高温氧化与防护[J]. 材料保护, 1990, 23(1): 19)

[13] Liu D X. Corrosion and Protection of Materials[M], Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2006
(刘道新. 材料的腐蚀与防护[M], 西安: 西北工业大学出版社, 2006)

[14] Huang S J. Corrosion and Protection of Metals [M]. Xi'an: Xi'an Jiao Tong University Press, 1987
(黄淑菊. 金属腐蚀与防护[M], 西安: 西安交通大学出版社, 1987)

[15] Morales A, Durán A. Sol-gel protection of front surface silver and aluminum mirrors [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1997, 8(1): 451

[16] Zhang X J, Gao Y H, Ren B Y, et al. Improvement of high temperature oxidation resistance of titanium-based alloy by sol-gel method [J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(6): 1622

[17] Ren B Y, Gao Y H, Wang S J, et al. Effect of the amorphous silica coating derived by sol-gel processing on the oxidation behavior of Ni [J]. Advanced Materials Research, 2009, 79-82: 671

[18] Kanicki J, Warren W L, Seager C H, et al. Microscopic origin of the light- induced defects in hydrogenated nitrogen- rich amorphous silicon nitride films [J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1991, 137: 291

[19] Hasegawa1 S, Matsuda1 M, Kurata Y. Bonding configuration and defects in amorphous SiN_x: H films[J]. Applied Physics Letters, 1991, 58(7): 741

[20] Shim J, Yoon H G, Na S H, et al. Silicon oxynitride gas barrier coatings on poly (ether sulfone) by plasma-enhanced chemical vapor deposition [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202 (13): 2844

(责任编辑:黄 青)

